

Docket No. 219655US0

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Akira MORIKAWA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: COMPOSITE OXIDE POWDER, CATALYST AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

**REQUEST FOR PRIORITY**

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

**COUNTRY**

Japan

**APPLICATION NUMBER**

2001-047934

**MONTH/DAY/YEAR**

February 23, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

MARVIN J. SPIVAK

REGISTRATION NUMBER 24,618

Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月23日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-047934

[ST.10/C]:

[JP2001-047934]

出 願 人

Applicant(s):

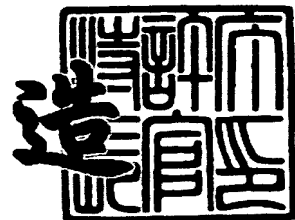
株式会社豊田中央研究所



2002年 2月 1日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3003142

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000011850

【提出日】 平成13年 2月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C04B 35/01

【発明の名称】 複合酸化物粉末及び触媒とこれらの製造方法

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 森川 彰

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 谷 孝夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 畑中 美穂

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内

【氏名】 須田 明彦

【特許出願人】

【識別番号】 000003609

【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所

【代表者】 高橋 理一

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合酸化物粉末及び触媒とこれらの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸素吸蔵放出能を有する第 1 金属酸化物が該第 1 金属酸化物とは異なる第 2 金属酸化物に微粒子として島状に保持された形態をもち、細孔容積が  $2 \text{ cc/g}$  以上であって、 $900^\circ\text{C}$  以上の高温に晒された後にも該第 1 金属酸化物の粒子径が  $30 \text{ nm}$  以下である特性を有することを特徴とする複合酸化物粉末。

【請求項 2】 前記第 1 金属酸化物は  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 3】 前記第 2 金属酸化物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 4】 前記第 2 金属酸化物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とすることを特徴とする請求項 3 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 5】  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  から選ばれる少なくとも一種の第 3 金属酸化物をさらに含むことを特徴とする請求項 1 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 6】 シェル形状であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項 7】 シェル形状は中空形状であることを特徴とする請求項 6 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 8】 前記第 1 金属酸化物の粒子が前記第 2 金属酸化物又は前記第 2 金属酸化物と前記第 3 金属酸化物からなるシェルの表面に表出していることを特徴とする請求項 6 及び請求項 7 のいずれかに記載の複合酸化物粉末。

【請求項 9】 外径が  $20 \sim 5000 \text{ nm}$  であることを特徴とする請求項 7 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 10】 外径に対する内部空孔径の比が  $0.5 \sim 0.99$  であることを特徴とする請求項 7 に記載の複合酸化物粉末。

【請求項 11】 比表面積が  $20 \text{ m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 7 に

記載の複合酸化物粉末。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の複合酸化物粉末を担体とし、該担体に触媒金属を担持してなることを特徴とする触媒。

【請求項13】 酸化物が酸素吸蔵放出能をもつ第1金属元素の水溶性化合物と該第1金属元素とは異なる第2金属元素の水溶性化合物とが溶解された水溶液を有機溶媒及び分散剤と混合してW/O型エマルジョンを形成し、該W/O型エマルジョンを噴霧燃焼することを特徴とする複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項14】 噴霧燃焼温度が700～1200℃であることを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項15】 噴霧燃焼後に700～1200℃で熱処理することを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項16】 前記第1金属元素はCe, Pr, Eu及びTbから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項17】 前記第2金属元素はAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項18】 La, Y及びZrから選ばれる少なくとも一種の第3金属元素をさらに含むことを特徴とする請求項13に記載の複合酸化物粉末の製造方法。

【請求項19】 請求項13～19のいずれかに記載の製造方法において、水溶液中には触媒金属化合物がさらに溶解されていることを特徴とする触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、酸素吸蔵放出能を有する複合酸化物粉末とその製造方法、及びその複合酸化物粉末を触媒担体とした触媒とその製造方法に関する。この触媒は、水素生成用、排ガス浄化用などに利用できる。

【0002】

【従来の技術】

従来より自動車の排ガス浄化用触媒として、排ガス中のCO及びHCの酸化とNO<sub>x</sub>

の還元とを同時に行って浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性ハニカム基材に  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる担体層を形成し、その担体層に白金 (Pt) やロジウム (Rh) などの貴金属を担持させたものが広く知られている。

## 【0003】

排ガス浄化触媒に用いられる担体の条件としては、比表面積が大きく耐熱性が高いことが挙げられ、一般には  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  などが用いられることが多い。また排ガスの雰囲気変動を緩和するために、酸素吸蔵放出能をもつ  $\text{CeO}_2$  や、 $\text{CeO}_2$  の酸素吸蔵放出能及び耐熱性を向上させた  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  固溶体などを添加することも知られている。

## 【0004】

ところで近年の排ガス規制の強化により、エンジン始動からごく短い時間にも排ガスを浄化する必要性がきわめて高くなっている。そのためには、より低温で触媒を活性化し、排出規制成分を浄化しなければならない。中でもPtなどの貴金属を  $\text{CeO}_2$  に担持した触媒は、低温からCOを浄化する性能に長けている。このような触媒と三元触媒などを組み合わせて用いれば、COが低温で着火されることによって貴金属へのCO吸着被毒が緩和され、HCの着火性が向上する。また、COを低温で着火させることによって触媒表面の暖機が促進されるため、HC浄化能の早期発現が可能となる。さらに、このような触媒を用いた場合には、水性ガスシフト反応によって低温域で  $\text{H}_2$  が生成されるため、その  $\text{H}_2$  を還元剤として  $\text{NO}_x$  との反応に利用することにより低温域から  $\text{NO}_x$  を還元浄化することができるようになる。

## 【0005】

しかし従来の  $\text{CeO}_2$  に貴金属を担持した触媒においては、実際の排ガス中における耐久性に乏しく、熱によって  $\text{CeO}_2$  がシンタリングして酸素吸蔵放出能が低下してしまう。そして  $\text{CeO}_2$  のシンタリングによって担持されている貴金属の粒成長が生じ、活性が低下するため実用性に問題があった。したがって  $\text{CeO}_2$  の酸素吸蔵放出能を低下させることなく耐熱性を向上させ、かつ担体上の貴金属を安定化することが必須となっている。

## 【0006】

そこで例えば特開平4-292480号公報には、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ マトリックス中に $\text{CeO}_2$ を高分散状態で含有する複合担体が開示されている。この複合担体によれば、 $350^\circ\text{C}$ で4時間の熱処理後の $\text{CeO}_2$ の粒径が $2.5\sim 6\text{ nm}$ であり、 $1100^\circ\text{C}$ で4時間の熱処理後にも $\text{CeO}_2$ の粒径を $15\sim 35\text{ nm}$ とすることができる。

【0007】

また特許第 2893648号には、共沈法によって調製された $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CeO}_2$ 複合酸化物からなる触媒担体材料が開示されている。そしてこの触媒担体によれば、 $1000^\circ\text{C}$ で2時間の焼成後にも $\text{CeO}_2$ の粒径が $9\text{ nm}$ 以下であることが記載されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところが特開平4-292480号公報に記載の複合担体に貴金属を担持した触媒においては、 $\text{CeO}_2$ の粒径が $15\text{ nm}$ を超えると貴金属と $\text{CeO}_2$ との接触界面が減少し、酸素吸蔵放出能及び貴金属の粒成長を抑制する作用が低下してしまう。したがって $1100^\circ\text{C}$ での熱処理後の $\text{CeO}_2$ の粒径は、 $15\text{ nm}$ 以下とすることが望ましい。

【0009】

そして特開平4-292480号公報及び特許第 2893648号には、担体の細孔容積は $0.15\sim 0.5\text{ CC/g}$ の範囲が好ましいと記載されている。しかしながらこのように小さな細孔容積では、担体内部へのガス拡散が不十分となり、担体上に担持された触媒金属を活性点として利用できる効率が低いという問題がある。

【0010】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 $\text{CeO}_2$ などによる単独酸化物としての酸素吸蔵放出能を失うことなく、高温耐久後にも大きな比表面積と細孔容積をもつ複合酸化物粉末とすることを目的とする。また本発明のもう一つの目的は、高温耐久時の貴金属の粒成長を抑制し耐久性に優れた触媒とすることにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する本発明の複合酸化物粉末の特徴は、酸素吸蔵放出能を有する第1金属酸化物が第1金属酸化物とは異なる第2金属酸化物に微粒子として島



状に保持された形態をもち、細孔容積が  $2\text{ cc/g}$  以上であって、 $900^{\circ}\text{C}$  以上の高温に晒された後にも第 1 金属酸化物の粒子径が  $30\text{ nm}$  以下である特性を有することにある。

## 【 0 0 1 2 】

第 1 金属酸化物は  $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、第 2 金属酸化物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  及び  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。さらに第 2 金属酸化物は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を主成分とすることが望ましい。また第 1 金属酸化物及び第 2 金属酸化物の少なくとも一方は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  から選ばれる少なくとも一種の第 3 金属酸化物をさらに含むことも好ましい。

## 【 0 0 1 3 】

また本発明の複合酸化物粉末は、シェル形状であることが好ましく、シェル形状は中空形状であることが望ましい。そして第 1 金属酸化物の粒子が第 2 金属酸化物又は第 2 金属酸化物と第 3 金属酸化物からなるシェルの表面に表出していることが望ましい。

## 【 0 0 1 4 】

さらに本発明の複合酸化物粉末は、外径が  $20\sim 5000\text{ nm}$  であることが好ましく、外径に対する内部空孔径の比が  $0.5\sim 0.99$  であることが望ましい。また比表面積が  $20\text{ m}^2/\text{g}$  以上であることが望ましい。

## 【 0 0 1 5 】

そして本発明の触媒の特徴は、本発明の複合酸化物粉末を担体とし、この担体に触媒金属を担持してなることにある。

## 【 0 0 1 6 】

また本発明の複合酸化物粉末を製造するに最適な本発明の製造方法の特徴は、酸化物が酸素吸蔵放出能をもつ第 1 金属元素の水溶性化合物と第 1 金属元素とは異なる第 2 金属元素の水溶性化合物とが溶解された水溶液を有機溶媒及び分散剤と混合して W/O 型エマルジョンを形成し、W/O 型エマルジョンを噴霧燃焼することにある。

## 【 0 0 1 7 】

噴霧燃焼温度は 700~1200℃であることが望ましい。また噴霧燃焼後に 700~1200℃で熱処理してもよい。

【0018】

第1金属元素はCe, Pr, Eu及びTbから選ばれる少なくとも一種であることが好ましく、第2金属元素はAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。さらに第2金属元素はAlを主成分とすることが特に望ましい。また水溶液中に、La, Y及びZrから選ばれる少なくとも一種の第3金属元素の水溶性化合物をさらに含むことも好ましい。

【0019】

そして本発明の製造方法において、水溶液中には触媒金属化合物がさらに溶解されていることもできる。

【0020】

【発明の実施の形態】

本発明の複合酸化物粉末は、酸素吸蔵放出能を有する第1金属酸化物が第1金属酸化物とは異なる第2金属酸化物に微粒子として島状に安定して保持され、細孔容積が2cc/g以上であって、900℃以上の高温に晒された後にも第1金属酸化物の粒子径が30nm以下である特性を有している。

【0021】

例えばCeO<sub>2</sub>, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの酸素吸蔵放出能を有する第1金属酸化物は、一般的に耐熱性が低く900℃程度の温度で粒成長してしまう。しかし本発明の複合酸化物粉末では、第1金属酸化物粒子が島状に第2金属酸化物に保持されて互いに分離され、互いの接触が抑制されているので、粒成長がほとんど生じない。

【0022】

したがって本発明の複合酸化物粉末に触媒金属を担持した本発明の触媒では、微細な第1金属酸化物粒子に担持されている触媒金属は、高温耐久後においても第1金属酸化物との接触界面が多く存在し、互いの固相反応が抑制されているため粒成長が抑制される。そして第1金属酸化物粒子は粒成長が抑制されているためその酸素吸蔵放出能を高く発現し、触媒金属の活性低下も抑制されているので、本発明の触媒は高温耐久後も高い活性が発現される。

## 【 0 0 2 3 】

なお本発明の複合酸化物粉末では、900℃以上の高温に晒された後にも第1金属酸化物の粒子径を15nm以下、さらには10nm以下である特性を有することもでき、また1000℃あるいは1100℃以上の高温に晒された後にも第1金属酸化物の粒子径が15nm以下である特性を有することも可能である。

## 【 0 0 2 4 】

したがって本発明の複合酸化物粉末は、高温耐久時における第1金属酸化物粒子の粒成長が抑制されているので、単独酸化物としての酸素吸蔵放出能が失われず、高温耐久後も高い酸素吸蔵放出能を有している。

## 【 0 0 2 5 】

また本発明の複合酸化物粉末は、殻厚の薄いシェル形状をなすところに大きな特色を有している。シェル形状であることにより大きな一次粒子径と大きな比表面積との両立が可能となり、細孔容積を2 cc/g以上と大きくすることが可能となる。したがってガス拡散が容易となり、またガスと触媒金属との接触確率が高くなるので、触媒担体としてきわめて有用である。細孔容積は2 cc/g以上であることが必要であり、2 cc/g未満ではガス拡散性が低下するため触媒として使用時の活性が低下する。なお細孔容積の上限は特に制限されないが、本発明の製造方法によれば4～5 cc/g程度が最大でありこれ以上の細孔容積は現時点では実現が困難である。

## 【 0 0 2 6 】

そして第1金属酸化物粒子が第2金属酸化物からなるシェルの表面に表出していることが望ましい。これにより酸素吸蔵放出能を最大に発現させることができる。なお、例えば耐熱性が高い $\text{Al}_2\text{O}_3$ であっても、1000℃程度の温度では粒成長が生じて比表面積が低下することがわかっている。しかし本発明の複合酸化物粉末では、第2金属酸化物からなるシェルは比較的粒子径が大きく粒子間の接触面積が小さい。したがって第2金属酸化物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を採用した場合でも、1000℃程度では比表面積の低下が生じない。

## 【 0 0 2 7 】

シェル形状としては、その名のとおりに貝殻状であってもよいが、中空形状であ

ることがより望ましい。後述する本発明の製造方法によれば、中空状をなす複合酸化物粉末及び第1金属酸化物粒子が第2金属酸化物からなるシェルの表面に表出した複合酸化物粉末を容易に製造することができる。このように中空状の複合酸化物粉末とすれば、細孔容積をさらに大きくすることができ、触媒担体としてさらに有用となる。

## 【0028】

中空状の複合酸化物粉末の場合には、外径が20～5000nmであることが望ましく、外径に対する内部空孔径の比が0.5～0.99であることが望ましい。このような形状とすることにより、比表面積を $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることができ、細孔容積を大きくすることができるので、触媒担体としてさらに有用となる。また中空状であることにより、通常の粒状あるいは針状の酸化物粉末に比べて $1\mu\text{m}$ 前後のマクロ細孔容積が大きくなる。したがって触媒担体として用いれば、担体内部へのガス拡散がきわめて容易となり、自動車排ガスのような空間速度が大きなガスに対しても十分な浄化性能が発現される。

## 【0029】

第1金属酸化物は $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Pr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 及び $\text{Tb}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一種とすることができる。これらの酸化物はいずれも酸素吸蔵放出能を有しているが、 $\text{CeO}_2$ が特に望ましい。また第2金属酸化物は $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも一種とすることができる。少なくとも $\text{Al}_2\text{O}_3$ を含むことが望ましく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を主成分とすることが望ましい。

## 【0030】

本発明の複合酸化物粉末中の第2金属酸化物は、非晶質であることが望ましい。非晶質であれば第1金属酸化物粒子を第2金属酸化物が保持した状態で、第1金属酸化物粒子を表面に容易に表出させることができ、したがって第1金属酸化物による酸素吸蔵放出能を最大に発現させることができる。そして第1金属酸化物として $\text{CeO}_2$ を、第2金属酸化物として $\text{Al}_2\text{O}_3$ を採用すれば、容易かつ確実にこの作用効果が発現される。

## 【0031】

第1金属酸化物と第2金属酸化物との構成比率は、モル比で第1金属元素：第

2 金属元素 = 8 : 2 ~ 0.5 : 9.5 の範囲とするのが望ましい。第 1 金属酸化物がこの範囲より少ないと酸素吸蔵放出能が不十分となり第 2 金属酸化物がこの範囲より少なくなると熱安定性が低下してしまう。

#### 【0032】

本発明の複合酸化物粉末は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  から選ばれる第 3 金属酸化物をさらに含むことが望ましい。このような第 3 金属酸化物を含むことにより、第 1 金属酸化物及び／又は第 2 金属酸化物の安定性がさらに向上する。

#### 【0033】

この第 3 金属酸化物は、第 2 金属酸化物と共にシェルを構成し、そのシェルに第 1 金属酸化物粒子が保持されるとともにシェルの表面に表出していることが望ましい。これによりシェルの熱安定性が向上し、第 1 金属酸化物粒子の粒成長がさらに抑制される。なお第 3 金属酸化物が  $\text{ZrO}_2$  である場合には、第 1 金属酸化物との固溶体を形成することで第 1 金属酸化物の安定性を向上させることも可能である。

#### 【0034】

第 3 金属元素のうち La、Y は、第 1 金属元素と第 2 金属元素の総量に対して 0 ~ 3 モル% の範囲で含ませることが好ましい。また Zr の場合は、第 1 金属元素と第 2 金属元素の総量に対して 0 ~ 50 モル% の範囲で含ませることが好ましい。第 3 金属酸化物がこの範囲より少ないと安定化の効果が発現されず、この範囲より多く含むと第 1 金属酸化物及び／又は第 2 金属酸化物の量が相対的に減少して触媒としての活性が低下するようになる。

#### 【0035】

本発明の複合酸化物粉末を容易にかつ確実に製造できる本発明の製造方法では、酸化物が酸素吸蔵放出能をもつ第 1 金属元素の水溶性化合物と第 1 金属元素とは異なる第 2 金属元素の水溶性化合物とが溶解された水溶液を有機溶媒及び分散剤と混合して W/O 型エマルジョンが調製され、その W/O 型エマルジョンが噴霧燃焼される。

#### 【0036】

この W/O 型エマルジョンの噴霧燃焼法によれば、非常に肉薄の中空状の複合

酸化物粒子が形成され、例えば第2金属元素としてAlを用いれば一次粒子径が200nm以上で、かつ比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上の中空状アルミナ粒子を形成することができる。現時点ではこの理由は明らかではないが、アルミニウムイオンの表面酸化膜形成速度が大きいために、水滴収縮の小さい段階で水滴表面に表面酸化膜が形成され、結果として非常に肉薄の中空状のアルミナ粒子となると推定される。

## 【0037】

このエマルジョンの噴霧燃焼では、エマルジョンあるいは逆ミセル中の1つの水滴径（数nm～数 $\mu\text{m}$ ）が1つの反応場の大きさとなるので、燃焼時に水滴中に温度分布が発生するのが抑制でき、より均質な非晶質酸化物粉末が得られる。そして水滴中に複数種の金属元素が存在していると、燃焼時に各金属はそれぞれ別々に核を形成するが、燃焼時間が非常に短いためにほとんど成長せず、微細な酸化物が混在する複合酸化物粒子が得られる。

## 【0038】

W/O型エマルジョンの噴霧燃焼では、上記のように水滴径が反応の場となり、水滴周囲の油燃焼によって水の蒸発と酸化物生成とが同時に進行する。エマルジョン中の水滴径が100nmよりも小さいと、表面酸化膜形成前に水滴が完全に収縮してしまい、中空状とはならないため好ましくない。一方、水滴径が $10\mu\text{m}$ よりも大きいと、反応場が大きくなりすぎて不均質になる可能性があり好ましくない。したがってエマルジョン中の水滴径が100nm～ $10\mu\text{m}$ の範囲となるように調製することが望ましい。

## 【0039】

エマルジョンにおける水溶液成分と有機溶媒成分との混合比は、特に限定されない。しかし水の量が体積比で70%を超えると、エマルジョンの分散相と分散媒とが転相する場合があるので、安定したW/O型エマルジョンとするためには、水の量が体積比で70%以下となるようにすることが望ましい。

## 【0040】

エマルジョンの噴霧燃焼時の燃焼温度は、 $600^{\circ}\text{C}$ ～ $1200^{\circ}\text{C}$ の範囲とすることが望ましい。燃焼温度が $600^{\circ}\text{C}$ 未満では有機成分が完全に燃焼せず、形成された複

合酸化物粉末中に炭素成分が残留するおそれがある。また燃焼温度が1200℃を超えると、複合酸化物粒子どうしが凝集して比表面積が低下するおそれがある。なお噴霧燃焼温度を 700～1200℃とするか、あるいは噴霧燃焼後に 700～1200℃で熱処理することが望ましい。このようにすることで複合酸化物粒子の表面が安定化されるため、粒子どうしの接触による粒成長を抑制することができる。

## 【 0 0 4 1 】

エマルジョンの燃焼雰囲気は特に限定されないが、酸素が不十分であると不完全燃焼によって有機溶媒中の炭素成分が残留するおそれがある。したがって有機溶媒が完全燃焼できる程度以上の酸素の存在下で燃焼することが望ましい。

## 【 0 0 4 2 】

第1金属元素としてはCe, Pr, Eu及びTbから選ばれる少なくとも一種が望ましく、第2金属元素としてはAl, Si及びTiから選ばれる少なくとも一種が望ましい。両者の混合比は、前述した第1金属酸化物と第2金属酸化物との構成比率に応じて決定すればよい。また第2金属元素はAlを主成分とすることが望ましく、La, Y及びZrから選ばれる少なくとも一種の第3金属元素をさらに含むことも好ましい。その理由は前述したとおりである。また各金属元素の量は、前述した本発明の複合酸化物粉末の組成に相当する量とされる。

## 【 0 0 4 3 】

第1金属元素の水溶性化合物、第2金属元素の水溶性化合物及び第3金属元素の水溶性化合物としては、硝酸塩、酢酸塩、硫酸塩あるいは塩化物など、水溶性であれば特に制限なく用いることができる。

## 【 0 0 4 4 】

有機溶媒としては、ヘキサン、オクタン、ケロシン、ガソリン等、上記水溶液とW/Oエマルジョンを形成可能な有機溶媒であればよい。

## 【 0 0 4 5 】

使用する分散剤の種類および添加量は特に限定されない。カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤のいずれでもよく、水溶液、有機溶媒の種類および必要とする水滴径に応じて、分散剤の種類および添加量を変化させればよい。

## 【0046】

このエマルジョン燃焼法では、水溶性化合物を含む溶液から直接に中空状の複合酸化物粒子が合成できる。したがって、ゾルゲル法のように高価なアルコキシド原料を必要とせず、又乾燥、仮焼、粉碎等の工程が不要なので、低コストで製造することができ安価な複合酸化物粒子を製造することができる。

## 【0047】

本発明の触媒は、本発明の複合酸化物粉末を担体とし、それに触媒金属を担持することで製造することができる。例えば本発明の複合酸化物粉末を主成分とするスラリーをハニカム状のモノリス基材にコートしてコート層を形成し、それに吸着担持法あるいは含浸担持法などで触媒金属を担持すればよい。あるいは本発明の複合酸化物粉末に触媒金属を担持した触媒粉末からコート層を形成することもできる。

## 【0048】

触媒金属としてはPt, Rh, Pd, Ir, Ruなどの貴金属が代表的に例示されるが、場合によっては卑金属を単独であるいは貴金属と併用して用いることもできる。また触媒金属の担持量は、従来と同様に用途又は目的に応じて決定される。

## 【0049】

なお、第1金属元素などに加えて触媒金属化合物がさらに溶解した水溶液を用いてW/Oエマルジョンを調製し、それを噴霧燃焼することで触媒金属が担持された複合酸化物粉末を製造することもできる。この場合、噴霧燃焼時の燃焼温度は1000℃以下、さらには700～900℃とすることが望ましい。燃焼温度が900℃を超えると生成物の一部が粒成長して結晶質の粉末となり、比表面積が低下するとともに、熱によって貴金属が粒成長して活性が低下する場合がある。

## 【0050】

## 【実施例】

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

## 【0051】

## (実施例1)

市販の硝酸アルミニウムを脱イオン水に溶解させて作製した硝酸アルミニウム



水溶液と、市販の硝酸セリウム6水和物を脱イオン水に溶解させて作製した硝酸ランタン水溶液を、金属元素のモル比でCe/Al = 1/9となるように混合して水相とした。

## 【0052】

一方、有機溶媒には市販のケロシンを用い、分散剤（第一工業製薬（株）製「ソルゲン90」）をケロシンに対して1～5重量%添加して油相とした。

## 【0053】

水相と油相を、水相/油相 = 40～70/60～30（体積%）となるように混合し、ホモジナイザを用いて1000～20000rpmの回転数で5～30分間攪拌することにより、W/O型エマルジョンを得た。なお、光学顕微鏡観察の結果から、上記のエマルジョン中の水滴径は、約1～2  $\mu\text{m}$ であった。

## 【0054】

上記で作製したW/O型エマルジョンを、図1に示す装置にて噴霧燃焼した。この装置は、円筒形状の反応室1と、反応室1にエマルジョンを供給する定量ポンプ2とから構成されている。反応室1は、反応通路11と、反応通路11にエマルジョンを噴霧するアトマイザ12と、噴霧されたエマルジョンを加熱するバーナ13と、得られた酸化物粉末を捕集する粉末捕集器14とから構成されている。

## 【0055】

アトマイザ12にはエアと定量ポンプ2からのエマルジョンとが供給され、アトマイザ12は反応通路11にエマルジョンを噴霧するとともにエアを供給する。噴霧されたエマルジョンは、バーナ13によって着火されて燃焼し、酸化物粉末が生成される。生成した酸化物粉末は、反応室1の下部に位置する粉末捕集器14によって捕集される。また燃焼排ガスは、粉末捕集器14から反応室1外へ排出される。

## 【0056】

この装置を用いて上記したW/O型エマルジョンを噴霧燃焼させ、油相を燃焼させるとともに複合酸化物粉末を形成した。この合成は、噴霧したエマルジョンが完全燃焼し、かつ火炎中央部の温度が800℃前後になるように、エマルジョンの噴霧流量、空気量などを制御した状態で行った。

## 【0057】

得られた複合酸化物粉末 194 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ペー  
マイト 3.6 g 及び純水 400 g をメジアン径 D50 約  $7\ \mu\text{m}$  まで湿式粉碎し、スラリ  
ーを得た。このスラリーをコージェライト製ハニカム基材（400セル/インチ、  
3ミル）にコートし 110℃で通風嵌装後 600℃で1時間焼成してコート層を固定  
した。必要に応じてコート過程を繰り返し行い、ハニカム基材 1 リットルあたり  
200 g のコート層を形成した。続いてジニトロジアンミン白金水溶液と硝酸ロジ  
ウム水溶液を用いて Pt と Rh を含浸担持し、所定温度で焼成して触媒を調製した。  
ハニカム基材 1 リットルあたり Pt は 1.5 g、Rh は 0.3 g 担持された。

## 【0058】

## （実施例 2）

モル比を  $\text{Ce}/\text{Al} = 2/8$  としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉  
末を製造した。

## 【0059】

得られた複合酸化物粉末 143 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ペー  
マイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 51 g 混合したこと以外は実施例 1  
と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

## 【0060】

## （実施例 3）

モル比を  $\text{Ce}/\text{Al} = 3/7$  としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉  
末を製造した。

## 【0061】

得られた複合酸化物粉末 111 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ペー  
マイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 83 g 混合したこと以外は実施例 1  
と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

## 【0062】

## （実施例 4）

モル比を  $\text{Ce}/\text{Al} = 5/5$  としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉  
末を製造した。

## 【0063】

得られた複合酸化物粉末85 g と、硝酸アルミニウム9水和物21 g と、擬ペーナイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 109 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 5)

モル比をCe/Al = 7 / 3 としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【 0 0 6 5 】

得られた複合酸化物粉末74 g と、硝酸アルミニウム9水和物21 g と、擬ペーナイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 120 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【 0 0 6 6 】

(実施例 6)

モル比をCe/Al = 8 / 2 としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【 0 0 6 7 】

得られた複合酸化物粉末70 g と、硝酸アルミニウム9水和物21 g と、擬ペーナイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 124 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【 0 0 6 8 】

(実施例 7)

硝酸セリウムの代わりに硝酸プラセオジムを用い、モル比をRr/Al = 2 / 8 としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【 0 0 6 9 】

得られた複合酸化物粉末 140 g と、硝酸アルミニウム9水和物21 g と、擬ペーナイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を54 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【 0 0 7 0 】

(実施例 8)

硝酸セリウムの代わりに硝酸テルビウムを用い、モル比を $Tb/Al = 2/8$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【0071】

得られた複合酸化物粉末 124 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ベーマイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 70 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【0072】

(実施例 9)

さらに硝酸ランタンを追加し、モル比を $Ce/Al/La = 2/8/0.02$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【0073】

得られた複合酸化物粉末 144 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ベーマイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 50 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【0074】

(実施例 10)

さらに硝酸イットリウムを追加し、モル比を $Ce/Al/Y = 2/8/0.02$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【0075】

得られた複合酸化物粉末 144 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ベーマイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 50 g 混合したこと以外は実施例 1 と同様のスラリーを用い、その他は実施例 1 と同様にして触媒を製造した。

【0076】

(実施例 11)

さらに硝酸ジルコニウムを追加し、モル比を $Ce/Al/Zr = 2/8/0.02$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【0077】

得られた複合酸化物粉末 144 g と、硝酸アルミニウム 9 水和物 21 g と、擬ベーマイト 3.6 g と、それに加えて安定化  $Al_2O_3$  を 50 g 混合したこと以外は実施例 1

と同様のスラリーを用い、その他は実施例1と同様にして触媒を製造した。

【0078】

(実施例12)

硝酸アルミニウムに代えて四塩化チタンを用い、モル比を $\text{Ce/Ti} = 2/8$ としたこと以外は実施例1と同様にして複合酸化物粉末を製造した。

【0079】

得られた複合酸化物粉末を用い、実施例1と同様にして触媒を製造した。

【0080】

(比較例1)

市販の $\text{CeO}_2$ 粉末(比表面積 $70\text{m}^2/\text{g}$ 、初期 $\text{CeO}_2$ 結晶子径 $9\text{nm}$ ) $65\text{g}$ と、安定化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ を $129\text{g}$ と、硝酸アルミニウム9水和物 $21\text{g}$ と、擬ペーマイト $3.6\text{g}$ 及び純水 $250\text{g}$ からなるスラリーを用いたこと以外は実施例1と同様にして、触媒を製造した。

【0081】

<試験・評価>

各実施例及び比較例1で得られた複合酸化物粉末の組成を表1に、触媒の組成を表4にそれぞれ示している。

【0082】

実施例1、実施例及び実施例4で得られた複合酸化物粉末を大気中にて $600^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$ 及び $1000^\circ\text{C}$ でそれぞれ4時間熱処理し、BET法で比表面積を測定した結果を図2に示す。図2より熱処理温度に関わらず比表面積はほとんど変化がないことがわかり、各実施例の複合酸化物粉末は耐熱性に優れていることが明らかである。

【0083】

また実施例1及び実施例4の複合酸化物粉末の透過電子顕微鏡(TEM)を図3及び図4にそれぞれ示し、 $1000^\circ\text{C}$ で4時間熱処理された実施例1の複合酸化物粉末のTEM写真を図5に示す。なお図5においては、白い粒子が $\text{CeO}_2$ であり、黒い粒子が $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。図3～4より、本実施例の複合酸化物粉末は中空構造をなしていることがわかる。なお他の実施例の複合酸化物粉末も、同様の中空状

粒子であることが確認された。

【 0 0 8 4 】

そして図 5 より、実施例の複合酸化物粒子は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  の複合体であり、中空粒子の殻内には  $\text{CeO}_2$  粒子と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子が共存し、実施例 1 の複合酸化物粉末では、1000℃ の熱処理後においても  $\text{CeO}_2$  粒子が粒子径 10nm 以下でそれぞれ独立して存在してシェル表面に表出していることがわかる。

【 0 0 8 5 】

また実施例 1, 2, 4 の複合酸化物粉末、及び比較例 1 に用いた  $\text{CeO}_2$  粉末を 1000℃ で 4 時間熱処理したものについて、 $\text{CeO}_2$  ( 311 ) 面の XRD プロフィールを観察した結果を図 6 に示す。 $\text{CeO}_2$  粉末に比べて各実施例の複合酸化物粉末ではピークがブロード化しており、 $\text{CeO}_2$  粒子の粒径が細かいことがわかる。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成比が高いほどブロード化の傾向が大きいことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が多いほど  $\text{CeO}_2$  の粒成長がより抑制されていることもわかる。なお図示はしていないが、 $\text{La}_2\text{O}_3$  又は  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{ZrO}_2$  を含む実施例 9 ~ 11 の複合酸化物では、実施例 2 に比べてさらに  $\text{CeO}_2$  の粒成長が抑制されていることもわかった。

【 0 0 8 6 】

さらに各実施例及び比較例 1 で得られた複合酸化物粉末を大気中にて 1000℃ で 4 時間熱処理したものについて、EDX 分析及び XRD による第 1 金属酸化物の粒子径測定を実施した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 8 7 】

【表 1】

	成分	モル比	細孔容積 (cc/g)	耐久試験後の第 1 金属 酸化物粒子径 (nm)
実施例 1	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 1/9$	3.2	8
実施例 2	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 2/8$	2.9	12
実施例 3	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 3/7$	2.7	15
実施例 4	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 5/5$	2.3	25
実施例 5	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 7/3$	2.2	27
実施例 6	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al} = 8/2$	2.1	28
実施例 7	$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Pr}/\text{Al} = 2/8$	2.8	12
実施例 8	$\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{Tb}/\text{Al} = 2/8$	3.1	11
実施例 9	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al}/\text{La} = 2/8/0.02$	3.0	8
実施例 10	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	$\text{Ce}/\text{Al}/\text{Y} = 2/8/0.02$	2.9	9
実施例 11	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$\text{Ce}/\text{Al}/\text{Zr} = 2/8/0.02$	2.7	6
実施例 12	$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	$\text{Ce}/\text{Ti} = 2/8$	2.1	15
比較例 1	$\text{CeO}_2$	—	0.3	37

## 【0088】

表1より、各実施例の複合酸化物粉末では、1000℃で4時間の熱処理後も第1金属酸化物粒子の粒径が30nm以下であり、比較例1に比べてシンタリングが抑制されていることが明らかである。また第3金属酸化物を含むことで、シンタリングがさらに抑制されていることもわかる。

## 【0089】

次に、実施例及び比較例それぞれの触媒をテストピースサイズ（35cm<sup>3</sup>）に切り出し、表2に示すリッチーリーン変動雰囲気下にて900℃で5時間耐久試験を行い、その後表3に示すリッチーリーン変動雰囲気下にてNO、CO及びHCの50%浄化率をそれぞれ測定した。モデルガスの総流量はそれぞれ20L/分である。結果を表4に示す。

## 【0090】

また耐久試験前の各触媒からコート層を掻き取り、その粉末を用いて水銀圧入法により細孔容積をそれぞれ測定した。結果を表1に示す。

## 【0091】

【表2】

	CO/H <sub>2</sub> (%)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間
Rich	1	3	0	3	残部	10秒
Lean	1	3	4	3	残部	10秒

## 【0092】

【表3】

	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (%C)	CO (%)	NO (ppm)	CO <sub>2</sub> (%)	O <sub>2</sub> (%)	H <sub>2</sub> O (%)	N <sub>2</sub>	変動時間
Rich	0.1	3	0.16	3	0.325	3	残部	1秒
Lean	0.1	3	0.16	3	1.325	3	残部	1秒

## 【0093】

【表 4】

	複合酸化物		安定化 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 量(g)	担体中の第1金属 酸化物のモル量	Pt/Rh (g/L)	50%浄化温度(°C)		
	組成	量(g)				NO	CO	HC
実施例 1	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	194	0	0.32	1.5/0.3	200	192	203
実施例 2	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	143	51	0.38	1.5/0.3	194	191	198
実施例 3	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	111	83	0.38	1.5/0.3	196	193	202
実施例 4	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	85	109	0.38	1.5/0.3	200	195	209
実施例 5	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	74	120	0.38	1.5/0.3	195	192	199
実施例 6	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	70	124	0.38	1.5/0.3	201	195	205
実施例 7	$\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	140	54	0.19	1.5/0.3	201	194	205
実施例 8	$\text{Tb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	124	70	0.19	1.5/0.3	200	195	204
実施例 9	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$	144	50	0.38	1.5/0.3	192	190	196
実施例 10	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	144	50	0.38	1.5/0.3	193	190	197
実施例 11	$\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	144	50	0.38	1.5/0.3	192	190	196
実施例 12	$\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$	194	0	0.38	1.5/0.3	198	195	205
比較例 1	$\text{CeO}_2$	65	129	0.38	1.5/0.3	210	208	220

【0094】

各実施例の触媒における担体粉末の細孔容積は  $2\text{ cc/g}$  以上であり、比較例 1 に比べてきわめて大きいことがわかる。なおコート層中に含まれる安定化  $\text{Al}_2\text{O}_3$



及び擬ペーマイトの細孔容積は1 cc/gであるから、2 cc/g以上という大きな細孔容積は複合酸化物粉末に起因していることが明らかである。

## 【0095】

また表4より、各実施例の触媒は比較例1の触媒に比べて耐久後の活性が向上していることが明らかであり、実施例1～6の比較から第1金属酸化物と第2金属酸化物の組成比には最適値があることもわかる。また実施例9～11の触媒は特に活性が高く、 $\text{CeO}_2$ の粒径も小さいことから、第3金属酸化物を加えることで熱安定性がさらに向上したことも明らかである。

## 【0096】

## 【発明の効果】

すなわち本発明の複合酸化物粉末によれば、高温耐久後にも大きな細孔容積を有し、かつ第1金属酸化物粒子の粒成長が抑制されている。したがってこの複合酸化物粉末に貴金属を担持した触媒によれば、高温耐久後にも貴金属の粒成長が抑制されて高分散担持された状態が維持でき、また活性点へのガスの到達が容易であることから、高い触媒活性を示す。そして本発明の触媒によれば、貴金属を担持した第1金属酸化物の特徴であるCOの低温浄化性能が高温耐久後にも高度に維持でき、高いHCの浄化活性及び水性ガスシフト反応による $\text{H}_2$ 生成活性を高温耐久後も維持することができる。

## 【0097】

そして本発明の複合酸化物粉末の製造方法によれば、上記した優れた特性をもつ本発明の複合酸化物粉末を容易かつ確実に製造することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の複合酸化物粉末の製造に用いた製造装置の概略構成を示す説明図である。

【図2】実施例の複合酸化物粉末の熱処理温度と比表面積の関係を示すグラフである。

【図3】実施例1の複合酸化物粉末の粒子構造を示すTEM写真である。

【図4】実施例4の複合酸化物粉末の粒子構造を示すTEM写真である。

【図5】実施例1の複合酸化物粉末の熱処理後の粒子構造を示すTEM写真

である。

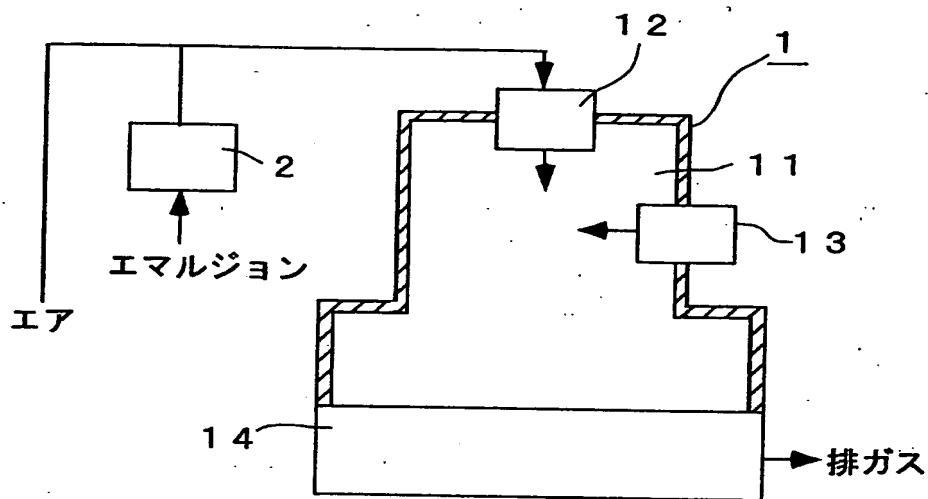
【図 6】実施例及び比較例の複合酸化物粉末のCeO<sub>2</sub> ( 311) 面のXRDプロファイルである。

【符号の説明】

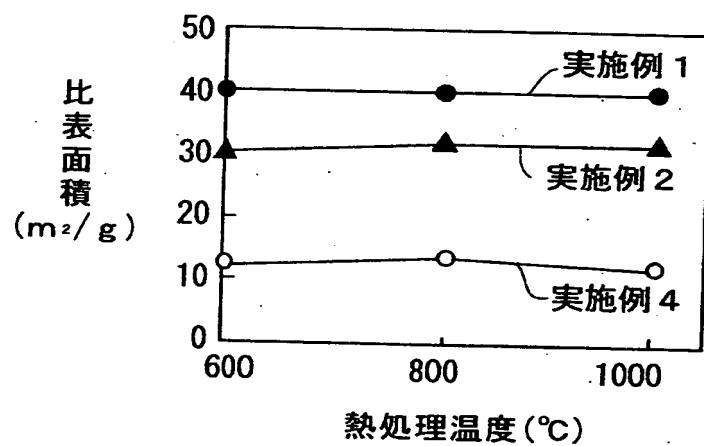
1 : 反応室	2 : 定量ポンプ	11 : 反応通路
12 : アトマイザ	13 : バーナ	14 : 粉末捕集器

【書類名】 図面

【図 1】



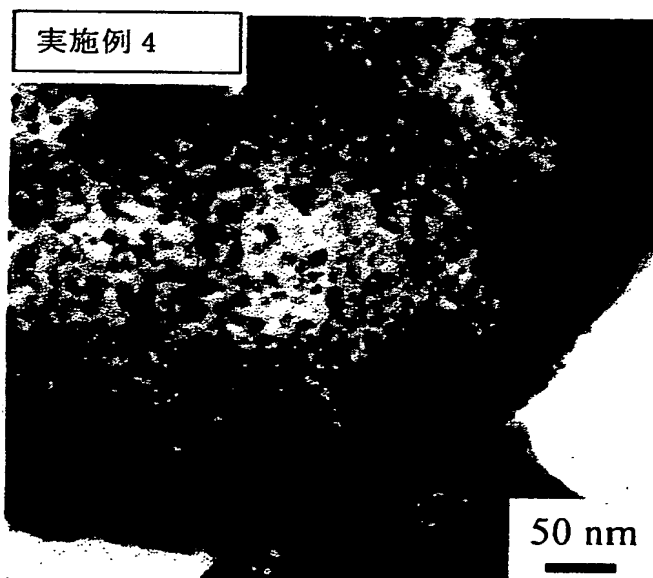
【図 2】



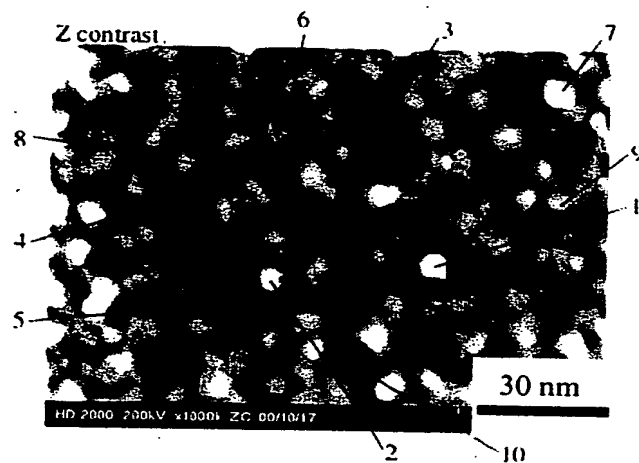
【図 3】



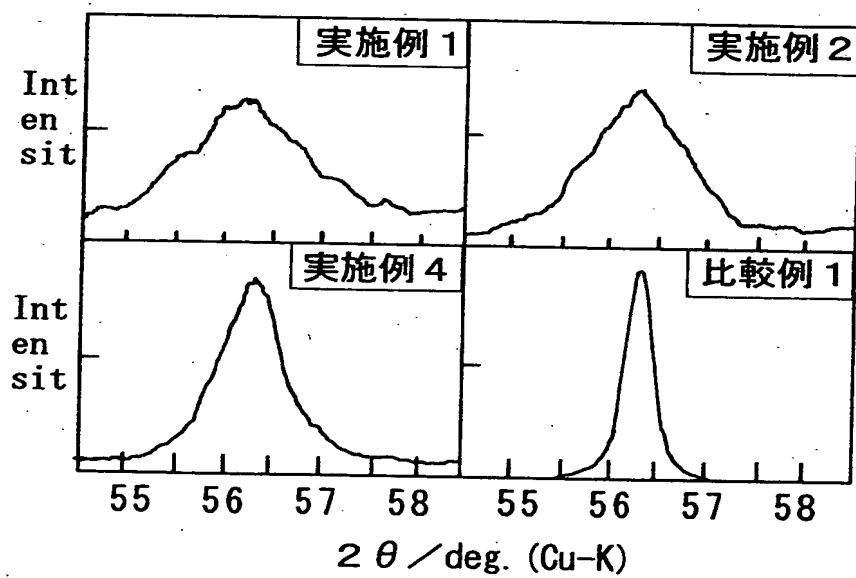
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】単独酸化物としての酸素吸蔵放出能を失うことなく、高温耐久後にも大きな比表面積と細孔容積をもつ複合酸化物粉末とする。

【解決手段】酸素吸蔵放出能を有する第1金属酸化物が第1金属酸化物とは異なる第2金属酸化物に微粒子として島状に保持された形態をもち、細孔容積が2 cc / g 以上であって、900℃以上の高温に晒された後にも第1金属酸化物の粒子径が30nm以下である特性を有する複合酸化物粉末とした。

第1金属酸化物粒子が島状に第2金属酸化物に保持されて互いに分離され、互いの接触が抑制されているので、粒成長がほとんど生じない。

【選択図】 図5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003609]

1. 変更年月日

1990年 9月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

氏 名

株式会社豊田中央研究所